

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

(11) 63-317385 (A) (43) 26.12.1988 (19) JP

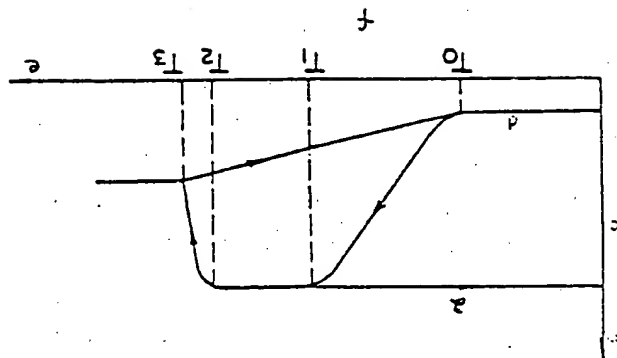
(21) Appl. No. 62-152550 (22) 19.6.1987

(71) RICOH CO LTD (72) YOSHIHIKO HOTTA(1)

(51) Int. Cl⁴. B41M5/18, B41M5/26

PURPOSE: To enhance a thermal sensitivity to form a sharp image and to reduce the deterioration of the image, by a method wherein a thermosensitive layer reversibly varying in transparency according to a temperature is formed, and thereon an overcoat layer mainly composed of a polysiloxane graft polymer is provided.

CONSTITUTION: In a reversible thermal recording material, a thermosensitive layer which is mainly composed of a resin base material and an organic low-molecular substance dispersed in the resin base material so as to reversibly vary in transparency according to a temperature is provided on a substrate, and thereon an overcoat layer mainly composed of a polysiloxane graft polymer is provided. The thermosensitive layer is white-opaque at a room temperature of T_0 or below, turns to be transparent when being heated to a temperature ranging $T_1 \sim T_2$, and keeps transparent if being cooled down to a room temperature of T_0 or below. When being heated to a temperature of T_3 or above, the thermosensitive layer turns into an intermediate translucent state. It returns to an initial white-opaque state with decreasing temperature. The provision of the overcoat layer mainly composed of the polysiloxane graft polymer enables the reduction of the coefficient of friction of the surface of the material and enhances thermal sensitivity, which is a heat transmission from a thermal head to the recording material.



a: transparent part, b: large, c: transparency, d: opaque part, e: high, f: temperature

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-317385

⑬ Int.Cl.⁴B 41 M 5/18
5/26

識別記号

1 1 3
1 0 1
1 0 2

庁内整理番号

7447-2H
A-7447-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 可逆性感熱記録材料

⑯ 特 願 昭62-152550

⑰ 出 願 昭62(1987)6月19日

⑱ 発 明 者 堀 田 吉 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 久 保 敬 司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分としてなり、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層と更にその上にポリシロキサングラフトポリマーを主成分とするオーバーコート層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は温度による感熱体の可逆的な透明度変化を利用して記録及び消去を行なう可逆性感熱記録材料に関する。

従来技術

可逆的な記録及び消去が可能な感熱記録材料として支持体上にポリエステル、ポリアミド等の樹脂中に高級アルコール、高級脂肪酸等の有機低分子物質を分散した感熱層を設けたものが、

例えば特開昭54-119377号、同55-154198号等で知られている。この種の記録材料による記録、即ち画像形成及び消去は感熱層の温度による透明度変化を利用したものである。

しかし従来の可逆性感熱記録材料においては表面をサーマルヘッド等で加熱して画像形成する際、これら加熱手段との摩擦が大きいため、充分な密着が得られず、このため熱感度が低下したり、表面に凹凸ができたりする結果、鮮明な画像を形成することは困難であった。

そこで本発明者らは特願昭62-55650号においてシリコン樹脂、シリコンゴム等のオーバーコート層を設けて表面の摩擦を小さくした可逆性感熱記録材料を提案したが、このオーバーコート層の場合は感熱層との接着性が未だ不充分で、機械的な刺激を繰返し与えると、剥れてしまい、画像劣化を生じるといった問題があった。
目 的

本発明の目的はサーマルヘッド等の加熱により画像形成する際にこれら加熱手段との密着性、

従って熱感度を向上させて鮮明な画像を形成でき、且つ繰返し使用しても画像劣化の少ない可逆性感熱記録材料を提供することができる。

構 成

本発明の可逆性感熱記録材料は支持体上に樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分としてなり、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層と更にその上にポリシロキサングラフトポリマーを主成分とするオーバーコート層を設けたことを特徴とするものである。

本発明記録材料の記録原理は感熱層の温度による透明度変化を利用したもので、これを図面によって説明する。第1図において感熱層は例えば T_1 以下の常温では白濁不透明状態にある。これを $T_1 \sim T_2$ 間の温度に加熱すると透明になり、この状態で T_1 以下の常温に戻しても透明のままである。更に T_2 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次にこの温度を下げて行くと、

従って例えば以上のような感熱層を有する層状感熱部材（支持体上に感熱層を設けたもの、或いは感熱シート）全体を $T_1 \sim T_2$ 間の温度に加熱後、 T_1 以下の常温に冷却して透明化し、ついでこれをサーマルヘッド等で部分的に T_2 以上の温度に加熱しその部分を不透明化すれば、白色画像が形成される。このような白色画像を有する層状感熱部材の裏面に層状着色部材を配置すれば、この画像は着色部材の色を背景に白色画像として認識できる。

一方、層状感熱部材全体を T_2 以上の温度に加熱した後、 T_1 以下の常温に戻し白濁、不透明化した後、サーマルヘッド等で部分的に $T_1 \sim T_2$ 間の温度に加熱してその部分を透明化すれば白色面に透明画像が形成される。そしてこのような透明画像を有する層状感熱部材の裏面に着色部材を配置すれば、この画像は白地を背景に着色部材の色の画像として認識できる。

以上のような層状感熱部材への記録及び消去は、少なくとも10°回程度繰り返すことができ

再び透明状態をとることなく、最初の白濁不透明状態に戻る。なおこの不透明状態のものを $T_1 \sim T_2$ 間の温度に加熱した後、常温、即ち、 T_1 以下の温度に冷却した場合には透明と不透明との間の状態をとることができる。また前記、常温で透明になったものも再び T_2 以上の温度に加熱し、常温に戻せば、再び白濁不透明状態に戻る。即ち常温で不透明及び透明の両形態並びにその中間状態をとることができる。

なお透明部が透明に見えるのはこの部分の樹脂母材中に分散された有機低分子物質が大きな結晶粒子で構成されているため、一方の側から入射した光は散乱されることなく、他方の側に透過するからであると考えられる。また不透明部が白く見えるのはこの部分の樹脂母材中に分散された有機低分子物質が微細結晶が集合した多結晶粒子で構成され、個々の結晶の結晶軸が種々の方向に向いているため、一方の側から入射した光は各結晶の界面で何度も屈折し散乱されるからであると考えられる。

る。

本発明では以上のような層状感熱部材の感熱層上に更にポリシロキサングラフトポリマーを主成分としたオーバーコート層を設けることにより、こうして得られた可逆性感熱記録材料表面の摩擦係数を大幅に低下させることができる。ところでサーマルヘッドの中でも特にラインヘッドで加熱、画像形成する場合には記録材料はヘッドとブラテンローラーとの間に挟まれ、ヘッドに押圧されながらブラテンローラーの動きに合わせて動き、相対的にヘッドとの位置が動いて1ライン毎に選択的に加熱され、画像形成されて行くが、その際本発明の可逆性感熱記録材料は、前述のように表面の摩擦係数が非常に小さいため、ヘッドに押圧されながら動く際にも非常に滑らかであり、このためヘッドとの間に空気の入る余地は少なく、即ちヘッドとの密着性が良く、その結果、サーマルヘッドからの記録材料への熱の伝達、即ち熱感度が良好となる。

本発明の可逆性感熱記録材料を作るには一般

には下記方法により支持体上に感熱層を形成後、オーバーコート層を形成する方法が採用されるが、(1)の工程では特に支持体を用いずに、感熱層材料を通常の成膜法によって自己支持性の感熱シートとしてもよい。

- (1) 樹脂母材及び有機低分子物質を溶解した溶液、又は樹脂母材の溶液（溶剤としては有機低分子物質を溶解しないものを用いる）に有機低分子物質を微粒子状に分散してなる分散液を、プラスチックフィルム、ガラス板、金属板等の支持体上に塗布乾燥して感熱層を形成する。

- (2) その上にポリシロキサングラフトポリマーを溶解または分散した液を塗布乾燥してオーバーコート層を形成する。なおこの溶液又は分散液には必要あれば硬化剤、硬化促進剤、触媒等を混合してもよい。

感熱層形成用の溶媒としては、有機低分子物質及び樹脂母材の種類によって各種のものを用いることが可能である。例えばテトラヒドロフ

ラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等の有機溶剤が挙げられる。

なお、こうして形成される感熱層においては、有機低分子物質は樹脂母材中に微粒子として分散状態で存在する。

感熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した皮膜又はシートを形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため樹脂母材は透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。このような樹脂としてはポリ塩化ビニル；塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル～酢酸ビニル～マレイン酸共重合体、塩化ビニル～アクリレート共重合体等の塩化ビニリデン～塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン～アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリア

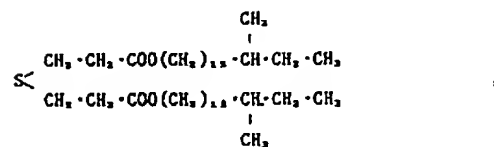
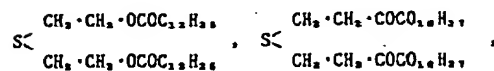
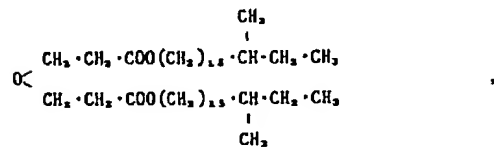
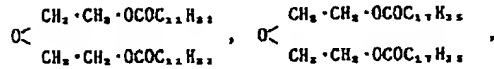
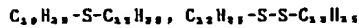
ミド；ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート～メタクリレート共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。

一方、有機低分子物質は第1図の温度 T_1 ～ T_2 を選定することに応じて適宜選択すればよいが、融点 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 、特に $50\sim 150^\circ\text{C}$ 程度の方が好ましい。このような有機低分子物質としてはアルコール；アルカンジオール；ハロゲンアルコールまたはハロゲンアルカンジオール；アルキルアミン；アルカン；アルケン；アルキン；ハロゲンアルカン；ハロゲンアルケン；ハロゲンアルキン；シクロアルカン；シクロアルケン；シクロアルキン；飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；アリルカルボン酸またはこれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩；ハロゲンアリルカルボン酸また

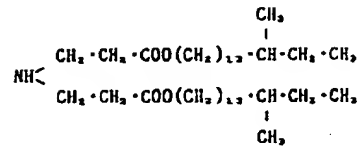
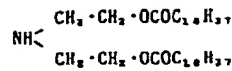
はそれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；チオアルコール；チオカルボン酸またはそれらのエステル、アミン、またはアンモニウム塩；チオアルコールのカルボン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用される。これらの化合物の炭素数は $10\sim 60$ 、好ましくは $10\sim 38$ 、特に $10\sim 30$ が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和していても飽和していなくてもよく、またハロゲン置換されていてもよい。いずれにしても有機低分子物質は分子中に酸素、窒素、硫黄及びハロゲンの少なくとも1種、例えば $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、ハロゲン等を含む化合物であることが好ましい。

更に具体的にはこれら化合物にはラウリン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸メチル、ステアリン酸テト

ラデシル、ステアリン酸オクタデシル、ラウリン酸オクタデシル、パルミチン酸テトラデシル、ペヘン酸ドコシル等の高級脂肪酸のエステル；



重なった特異な性質を示す。こゝで幹部分のポリシロキサンとしては公知のものが全て使用できる。即ちこのポリシロキサン（オルガノポリシロキサン）は全体の有機基のうち殆んどがメチル基で極少量ビニル基を含有させたメチルビニルポリシロキサンが一般的である。またメチル基の一部を水素原子、フェニル基、アリル基などで置換することも可能である。一方、枝部分の任意の重合体としては、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等の不飽和アミド類；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のα-オレフィン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル等



等のエーテル又はチオエーテル等がある。

なお感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は重量比で1:0.5~1:16程度が好ましい。樹脂母材の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を樹脂母材中に保持した膜を形成することが困難となり、一方、これ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難となる。

本発明のオーバーコート層に用いられるポリシロキサングラフトポリマーとは、ポリシロキサンを幹とし、これに任意の重合体の枝をつけたもので、このグラフトポリマーはポリシロキサン及び任意の重合体の両方の性質がある程度

のビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン等の含ハロゲンα、β-不飽和単量体類；(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタフルオロデシルアクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロベンチルアクリレート等の含弗素(メタ)アクリル酸エステル類；2,3,5,6-テトラフルオロフェニルアクリル酸エステル、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルメタクリル酸エステル等の芳香族弗素含有(メタ)アクリル酸エステル等の単量体の重合体が挙げられる。

なおポリシロキサンと任意の重合体の割合を適宜変化させることにより、ポリシロキサンの滑り性を維持したまま下層との密着性を向上させることが可能である。

オーバーコート層の厚さは、摩擦係数に影響を与える要因が表面物性に限られるところから最低1分子あればよく、多くとも5μm程度、好ましくは3μm程度が適当である。5μm以

上になると、熱感度が低下する傾向がある。

以下に本発明を実施例によって説明する。なお「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

実施例 1

75 μ m 厚のポリエステルフィルム上に

ベヘン酸	4 部
ステアリルステアレート	1 部
塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体 (UCC社製 VYHH)	13 部
テトラヒドロフラン	92 部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して15 μ m 厚の感熱層を設けた。

その上に

ポリシロキサングラフトポリマー (日本触媒化学工業(株)製 R-24)	5 部
硬化剤(同上用)	0.2 部
ジオキサン	10 部

よりなる組成物を均一に溶解した後、ワイヤーバーで塗布し加熱乾燥して0.5 μ m 厚のポリシロキサングラフトポリマーからなるオーバーコート層を設け、その後65℃に再加熱すること

により、透明な可逆性感熱記録材料を作った。

実施例 2

ステアリルステアレート1部の代りにアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル2部を用いた他は実施例1と同様にして10 μ m 厚の感熱層を設けた。

その上に実施例1と同様にして2 μ m 厚のオーバーコート層を設け、その後85℃に再加熱することにより白濁不透明な可逆性感熱記録材料を作った。

実施例 3

感熱層形成液からステアリルステアレートを除いた他は実施例1と同様にして透明な可逆性感熱記録材料を作った。

実施例 4

感熱層形成液中のポリシロキサングラフトポリマーとして日本触媒化学工業(株)製 R-18を用いた他は実施例1と同様にして透明な可逆性感熱記録材料を作った。

比較例 1

オーバーコート層を設けなかった他は実施例

1と同様にして透明な可逆性感熱記録材料を作った。

比較例 2

オーバーコート層形成液として、

オルガノポリシロキサン(トーレ・シリコーン社製 SD7226)	10 部
触媒(トーレ・シリコーン社製 SRX212)	0.1 部
トルエン	49.9 部

よりなる溶液を用いた他は実施例1と同様にして透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

次に以上のようにして作成した可逆性感熱記録材料を6ドット/mmの薄膜サーマルヘッドを用いて0.5mm/ドットで画像形成を行ない、実施例1, 3, 4、比較例1, 2は透明地に白濁画像、実施例2は白濁地に透明画像を形成した。

これを黒色紙上に置きマクベス濃度計RD514で反射濃度を測定した。さらに画像の形成と消去を50回繰返した時の濃度を測定した。

その結果を下表に示す。

	非画像部濃度	画像部濃度 (1回目)	画像部濃度 (50回目)
実施例 1	1.42	0.50	0.48
実施例 2	0.50	1.30	1.28
実施例 3	1.44	0.50	0.51
実施例 4	1.40	0.47	0.48
比較例 1	1.40	0.85	0.90
比較例 2	1.41	0.52	0.80

この表から本発明のようにポリシロキサングラフトポリマーのオーバーコート層を設けることにより画像の形成と消去を繰返しても安定した画像濃度を得られることが判る。

効 果

本発明の可逆性感熱記録材料は以上のように

ポリシロキサングラフトポリマーのオーバーコート層を設けたので、サーマルヘッド等との密着が良くなり、従来より熱感度が向上して鮮明な画像が形成でき、且つ、オーバーコート層の接着性が良いため、繰返し使用しても画像劣化も殆んどない等の利点を有している。

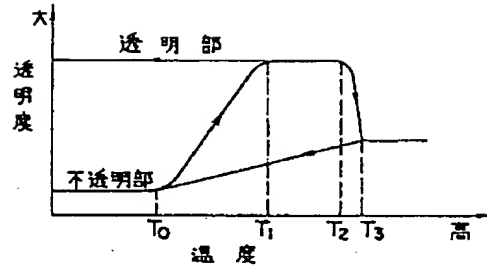
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明可逆性感熱記録材料の記録及び消去原理の説明図である。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 井理士 佐田 守 雄 外1名



第1図



手続補正書

昭和63年1月26日

(1) 明細書第8頁下から第4行「…等の」の後に「塩化ビニル系共重合体；ポリ塩化ビニリデン、」を加入する。

以 上

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿



1. 事件の表示

昭和62年特許願第152550号

2. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(674) 株式会社 リコー
代表者 浜 田 広

4. 代理人

東京都千代田区麹町4丁目5番地(〒102)
(7147) 井理士 佐田 守 雄 外1名
電話 東京 (263) 3861~3



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

63.1.26